

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-121123

(43)Date of publication of application : 13.07.1984

Pat. No. 61-448114

10.4.1986

(51)Int.Cl.

C01G 49/10

(21)Application number : 57-230736

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
HARIMA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.12.1982

(72)Inventor : NAKAJI YORIO
ISHIHARA SHOICHI
AMANO TAKAHISA
TACHIBANA KEIICHI
TACHIBANA RYOICHI

(54) RECLAMATION OF SOLUTION OF FERRIC CHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To reclaim waste liquor of ferric chloride practically, by adding metallic iron to strongly acidic waste liquor of ferric chloride containing two or more heavy metals, precipitating the heavy metals under heating, removing them, and introducing a chlorine gas to the waste liquor.

CONSTITUTION: Metallic iron such as wire nails, etc. in a mass state is added to strongly acidic waste liquor of ferric chloride containing heavy metals such as Ni, Cr, Cu, Fe, etc. used for etching of metallic plates. The waste liquor is heated at about 40W90° C with stirring, and the precipitated heavy metals are removed by solid-liquid separation. A chlorine gas is introduced to the treated solution, and the introduction of the gas is stopped when the solution is changed from green to yellow, to give reclaimed solution of ferric chloride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特許公報(日2)

昭61-44814

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)10月4日

C 01 G 49/10

7202-4G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塩化第二鉄液の再生方法

⑯ 特 願 昭57-230736

⑰ 公 開 昭59-121123

⑱ 出 願 昭57(1982)12月24日

⑲ 昭59(1984)7月13日

⑳ 発 明 者 中 路 順 雄 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ㉑ 発 明 者 石 原 正 一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ㉒ 発 明 者 天 野 孝 久 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 ㉓ 発 明 者 立 花 恵 一 赤穂市坂越291番地 播磨化学工業株式会社内
 ㉔ 発 明 者 立 花 良 一 赤穂市坂越291番地 播磨化学工業株式会社内
 ㉕ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
 ㉖ 出 願 人 播磨化学工業株式会社 赤穂市坂越291番地
 ㉗ 審 査 官 雨 宮 弘 治

㉘ 参 考 文 献 特開 昭53-82696 (JP, A) 特開 昭55-90423 (JP, A)
 実公 昭48-29555 (JP, Y 2)

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 鉄以外に重金属を二種類以上含み、かつ該重金属の濃度が数1000PPM以上であつて該重金属の中ではニッケルを最も多量に含む濃厚な強酸性塩化第二鉄廃液に、塊状の金属鉄を混入し、加温状態に廃液を保ちつつ攪拌することで析出した重金属を除去した後、廃液に塩素ガスを吹き込むことを特徴とする塩化第二鉄液の再生方法。

2 廃液の加温温度が40~90℃である特許請求の範囲第1項記載の塩化第二鉄液の再生方法。

㉑ 発明の詳細な説明

本発明は、鉄以外に二種類以上の重金属を多量に含み、とりわけ該金属の中ではニッケルを最も多量に含む濃厚な強酸性の塩化第二鉄廃液から不要な重金属を除去し、本来のエッチング能力または凝集作用をもつ塩化第二鉄液に再生する方法に関する。

塩化第二鉄液は、鋼、銅、ステンレススチール、ニッケル合金等の材質からなる金属板を精密加工するためのエッチング液(腐食液)として汎用され、また下水処理場でも安価な無機系凝集剤として使用されている。しかしエッチング液は腐食に用いるにつれて液中に重金属イオンが蓄積さ

れてくるとともに三価の鉄イオンが二価に還元され、腐食力も低下し、ついには廃液となる。現在この廃液は大部分アルカリ中和処理され、生じた沈殿物はスラッジと称して公害上多くの問題をかかえており、その処理に困っている。このため、塩化第二鉄廃液を再生し複数回以上リサイクルすることが望まれている。

従来、かかる塩化第二鉄廃液の再生方法の例をあげると、

10 (1) 二種類以上の重金属を多量に含む塩化第二鉄廃液にそのままの状態塩素ガスを吹き込んで $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ という酸化を行ない再生する方法がある。しかしこの方法では再生液はエッチング能力の回復が弱く、新液と同様には使えない。

(2) 銅のみをエッチングした塩化第二鉄廃液の再生例では、電解法や化学置換法により再利用している例がある。しかしこの方法は、銅以外に多種の重金属を多量に含む場合の再生には適しない。

(3) また、不純物としての重金属は無視して逆に鉄イオンのみを溶媒抽出法がキレート樹脂等で吸着させ、鉄を回収後、塩素ガスを吹込んで塩

化第二鉄液を造る方法がある。しかし、この方法では工程が複雑でしかも設備費が高く、採算上から実用化がむづかしい。

さらに特公昭52-45665号公報によれば、重金属を50~300PPM程度含む酸性廃液のpH値を5~6に調整したのち、鉄粉を廃液に添加し、廃液中の重金属を排水許容基準以下にすることが述べられている。しかしこの方法では本発明が対象とする数1000PPM以上の高濃度で重金属を含みかつ該重金属の中ではニッケルを最も多量に含む強酸性の廃液を処理するには適当でない。まず、廃液を中性領域に調整することは大きな手間であり、また鉄粉を使用すると、反応が一時に急激に起こる危険があり、設備保全上も好ましくない。もちろん、上記した方法では塩化第二鉄液のエッチング能力を回復させて再使用するという便益もないものである。さらに言えば、廃液中に金属ニッケルが最も多量に存在する場合、ニッケルは金属鉄との親和性が強いので、析出したニッケルが金属鉄の表面を覆うように膜状に付着し、不働態化してそれ以後の重金属の析出反応を進行させず、したがって、通常的手段では鉄以外の重金属を析出除去できないのである。

以上のように、従来の塩化第二鉄液の再生法では、二種以上の重金属を多量に含み、とりわけ金属ニッケルを最も多量に含む廃液を実際的に効率よく再生する方法はなかつたと言つて良い。

本発明は、以上のような従来技術とは一線を画する塩化第二鉄廃液の再生方法であり、銅、鉄、ニッケル、クロム、その他の重金属を二種以上しかも多量に含有する濃厚廃液を効率よく再生する方法である。具体的には、本発明は、上記したような廃液に対して、塊状の金属鉄を混入し、廃液を加温状態に保ちつつ攪拌することで析出した重金属を除去した後、廃液に対して塩素ガスを吹き込むことを特徴とする再生方法である。

銅、ステンレススチール、ニッケル合金その他の金属鉄のエッチングに使用した塩化第二鉄廃液には Fe^{3+} と Fe^{2+} が大部分であるが、上記金属板から溶出した Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、

Cu^{2+} その他の重金属イオンが多量に含まれている。このため、このままの状態では塩素ガスを吹込んで $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ という酸化を行なっても腐食能力の回復は弱い。明らかに上記の溶存金属イオンが妨害しているものと思われ、これを除去しないと再利用は不可能である。したがって本発明では以下のようなステップを前工程とし、重金属の除去を行なうものである。

① 塩化第二鉄廃液に塊状の金属鉄の相当量を混入して廃液を反応熱および蒸気ヒーターや外部からの加熱により40~90℃に加温する。この状態で廃液は重金属を含んだまま塩化第一鉄液に還元される。

② 更に過剰の塊状金属鉄を混入し、加温状態のまま廃液を静置するかまたは振動、回転等して攪拌し、加温状態を継続する。かくすれば、不要な重金属イオンは添加された金属鉄と置換、還元、吸着、共沈等の諸反応により析出沈殿してくる。

③ フィルタープレス法などの手段により廃液をろ過し固液分離し、析出した重金属を液から除去する。かくして不純物の少ない塩化第一鉄液のろ液が得られる。

以上のような前工程を経た廃液に塩素ガスを吹き込み、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化を行ない、本発明の全工程を終了する。但し、得られた再生液に3価の鉄イオンが過剰に含まれる場合は、水で稀釈した所定のボーメ濃度に調整する。

以下に実施例を述べ、本発明をさらに詳述する。

(実施例 1)

金属板をエッチングした塩化第二鉄廃液(Fe、Ni、Cr、Cuその他の重金属を含む) 350mlに対して金属鉄の5 cm丸クギ320φを混入して、温度50~80℃に加温後、振蕩数200回/分、振蕩幅40mmの振蕩機を使用した。原液の重金属濃度および一定処理時間後のろ過液の濃度を表-1に示す。なおFe(鉄)は重量%で、その他の金属はPPMを単位としている。

表

1

	Fe	Ni	Cr	Cu	Pb	Mn	Zn	Cd	Co
原 液	15.2 %	18900 ppm	2188	438	4	875	114	ND	193
処理液(7時間)	18.0	5000	5.2	0.8	トレース	1040	80	ND	126
更に放置4日後 (除去率 %)	18.0 (-)	2930 (84)	8.4 (99)	1.0 (99)	トレース (99)	1000 (-)	78 (32)	ND (-)	116 (40)

このあと、処理液に塩素ガスを吹き込み、液の 10× 有する 2 cm 角程度の塊状金属鉄 400 g を加え、色が緑から黄色に変ったところで終え、再生された塩化第二鉄液を得た。

(実施例 2)

塩化第二鉄廃液 500 ml に表面積の多い突起を多

実施例 1 と同様の振蕩機で同一加温条件で行なった。反応処理時間毎にサンプリング抽出を行ない、ろ過液中の重金属の濃度を測定した結果を表 2 に示す。

表

2

	Fe	Ni	Cr	Cu	Pb	Mn	Zn	Cd	Co
原 液	13.9 %	17280 ppm	2000	350	3	800	104	ND	176
1H 反応後	20.8	800	2.4	1.1	ND	1000	90	//	109
3H //	19.1	400	2.5	1.0	ND	1140	96	//	94
5H //	21.1	368	1.8	1.0	ND	1220	108	//	94
7H // (除去率)	18.8 (-)	326 (98)	2.0 (99)	1.0 (99)	ND (99)	1300 (-)	122 (-)	// (-)	88 (50)

表 2 に示された重金属のうち主な金属 Fe、Ni、Cr、Cu についての除去経過を図面の第 1 図に示す。

表 2 および第 1 図をみてわかるように、除去できる金属と除去できない、又は増加する金属がみられる。これはその金属の特性によるものであり、しかもこの程度の残留は再生液のエッチング能力に何んら悪影響を及ぼさない。

本発明の方法は、エッチング能力は低下した廃液とはいえ、強酸性で腐食性の強い塩化第二鉄廃液に塊状の金属鉄を添加させることに特長がある。すなわち、塊状の金属鉄は溶解し、鉄 (Fe) の含量は増加の傾向にあるが、これは後工程の塩素ガス注入により塩化第二鉄に酸化するときの対象になるものであるから支障はない。

一方、不要物である鉄以外の重金属については、その除去される反応メカニズムについては明らかでないが、過剰の金属鉄を添加することによ

り、イオン化傾向の差により起こる化学置換、および回転や振蕩等の物理的な攪拌によつて金属鉄が互いに衝突し、表面が摩耗され、金属鉄の表面に膜状に付着する金属ニッケルを剝離することになり、また金属鉄の溶解により微細化されて金属鉄の新たな表面が露出して吸着反応や共沈反応などがひき続き起こっていると考えられる。加温状態はこれらの反応を促進する。従つて、これら重金属の除去は 100% 完全に行なわれるものではなく、またその必要もない。一定レベル以下であれば充分再生エッチング液として使用できる。

第 2 図に本発明の再生方法を大規模に行なう場合の流れを示す。図によれば、1 バッチ 1 ~ 10 ml 程度の規模の塩化第二鉄廃液を再生するに適するが、まず廃液貯槽 1 にて廃液を貯め、一定量貯まった廃液をポンプ 2 にて反応槽 3 に送り、ここで塊状の金属鉄を加え、加温攪拌される。反応処理後の廃液はストレーナー 4 を経て、反応処理液貯

7

8

槽5に貯えられ、続いてフィルタープレス機6にて強制ろ過して重金属を除去する。しかる後、第2の塩化第一鉄貯槽7に再び貯えられ、塩素反応槽8にて塩素ガスによる酸化を行ない、再生された塩化第二鉄液は貯槽9に蓄えられて、次なる使用に備えるものである。

本発明は以上のようなものであり、本発明によればpH値が1以下の強酸性でしかも鉄以外の重金属の含有量が数1000~2000=0=PPMという高濃度であつたとしても、多種の重金属を一括して除去でき、再生された塩化第二鉄液のエッチング能力は少しも衰えないという特長を有する。さらに本発明においては、廃液とは言つても強酸性で腐食力を充分に残す廃液に対して塊状の金属鉄を添加するので、鉄粉を加えることで反応が一時に急激に進むという危険性がなく、設備保全上も好ましい。また、金属鉄による反応処理中は静置状態でも良いが振動、回転等の攪拌を行なえば、鉄塊を互い衝突させ、破碎、摩耗等により表面に膜状に付着した金属ニッケルを剥脱させ、また反応

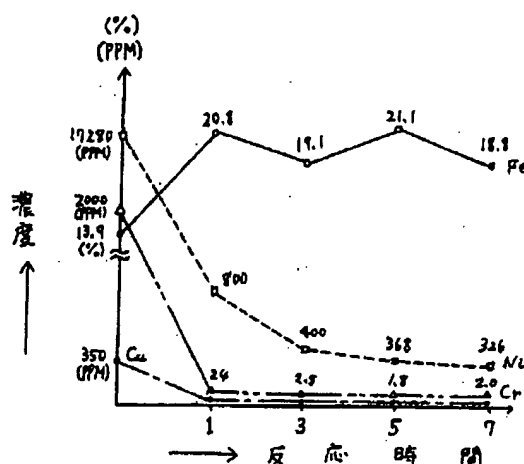
性に富む新しい表面を露出させるので、反応を適度に促進させるという効果がある。またこの時40~90℃程度に液を加温して反応させるのが効率的であるといえる。本発明は塩化第二鉄廃液の再生を安価になしえるものであり、新規に液を購入しなくてもすむうえに、本発明の方法にて排出される重金属の量は、従来の中和処理により生じるスラッジに比べてはるかに少量となるので、その後の処理の便益も大きいものである。以上のように、本発明は実用上極めて優れている。

図面の簡単な説明

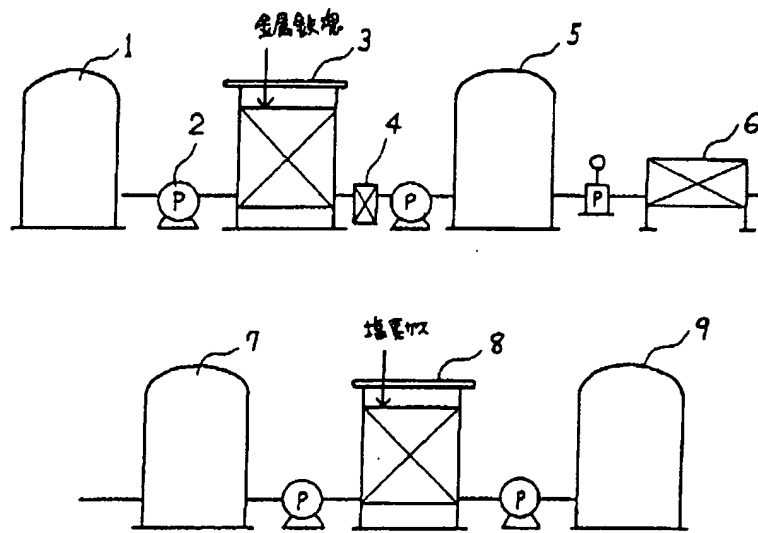
第1図は、本発明の実施例2における廃液中の主な重金属の濃度変化を反応時間に対してプロットしたグラフ図であり、第2図は本発明の再生方法を行なう場合の流れを示す装置概略図である。

1…廃液貯槽、2…ポンプ、3…反応槽、4…ストレーナー、5…反応処理液貯槽、6…フィルタープレス機、7…塩化第一鉄貯槽、8…塩素反応槽、9…貯槽。

第1図



第 2 図



昭 63. 9. 13 発行

- 5 第6欄22行~24行、「ポリマ……または」を「すべて又は一部を」と補正する。
- 5 第6欄25行、「加え方、」を削除する。
- 6 第6欄28行~30行、「ポリマ溶……また」を削除する。
- 7 第6欄36行、「第3図」を削除する。
- 8 第4頁「第2図」を削除する。
- 9 第5頁「第3図」を「第2図」と補正する。

特許法第64条の規定による補正の掲載

昭和57年特許願第230736号（特公昭61-44814号、昭61. 10. 4発行の特許公報3(1)-34〔281〕号掲載）については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1450161号

Int. Cl.⁴
C 01 G 49/10

識別記号 庁内整理番号
7202-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 鉄以外に重金属を二種類以上含み、かつ該重金属の濃度が数1000PPM以上であつて該重金属の中ではニッケルを最も多量に含む濃厚な強酸性塩化第二鉄廃液に、塊状の金属鉄を混入し、加温状態に廃液を保ち、前記の金属鉄の表面に膜状に付着する金属ニッケルを剥離させかつ金属鉄の微細化により金属鉄の新たな表面を露出させる攪拌を行なうことで、析出した重金属を除去した後、廃液に塩素ガスを吹き込むことを特徴とする塩化第二鉄液の再生方法。
- 2 廃液の加温温度が40~90℃である特許請求の範囲第1項記載の塩化第二鉄液の再生方法。」と補正する。

昭和54年特許願第21563号（特公昭62-7160号、昭和62. 2. 16発行の特許公報3(1)-8〔297〕号掲載）については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1449034号

Int. Cl.⁴
C 30 B 29/32
C 01 G 23/00

識別記号 庁内整理番号
8518-4G
7202-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 $\text{MO} \cdot \text{TiO}_2$ （ただし、Mは二価の金属イオン）で表わされる組成を有する繊維長と繊維径の比が少なくとも10である繊維状チタン酸金属塩。
- 2 Mはバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、コバルト、鉛、亜鉛、ベリリウムおよびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の金属イオンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の繊維状チタン酸金属塩。
- 3 Mがバリウムイオンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の繊維状チタン酸金属塩。
- 4 繊維長と繊維径の比が少なくとも10であるチタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ；ただしxは2ないし13、yは0ないし6で、x、yは必ずしも整数である必要はない）繊維または繊維長